

**Antimicrobial composition containing a mixture of hydrophilic and hydrophobic GRAS flavorings, useful for protecting foodstuffs, pharmaceuticals, cosmetics, dyes, paper and/or celluloses**

**Patent number:** DE19831309  
**Publication date:** 2000-01-27  
**Inventor:**  
**Applicant:** SCHUER JOERG PETER (DE)  
**Classification:**  
**- international:** A01N31/02; A01N31/04; A01N37/02  
**- european:** A01N65/00  
**Application number:** DE19981031309 19980713  
**Priority number(s):** DE19981031309 19980713

**Report a data error here**

**Abstract of DE19831309**

An antimicrobial composition contains a mixture of hydrophilic and hydrophobic GRAS flavorings. An antimicrobial composition comprises either: (1) a mixture of two or more GRAS (generally recognized as safe) flavorings (except polyphenol compounds or benzyl alcohol) and one or more hydrophilic, alcoholic and/or non-alcoholic GRAS flavorings; or (2) a mixture of benzyl alcohol or polyphenol compounds and one or more hydrophilic, non-alcoholic GRAS flavorings without any GRAS alcohols. The alcoholic GRAS flavoring is a mono- or polyvalent 2-10C alcohol. The non-alcoholic GRAS flavoring is a 1-15C organic acid or a physiological salt, a hydrophilic acetate and/or a hydrophilic aldehyde.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 198 31 309 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**A 01 N 31/02**  
A 01 N 31/04  
A 01 N 37/02

21 Aktenzeichen: 198 31 309.8  
22 Anmeldetag: 13. 7. 1998  
43 Offenlegungstag: 27. 1. 2000

DE 198 31 309 A 1

71 Anmelder:  
Schür, Jörg Peter, Prof., 41844 Wegberg, DE  
  
74 Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667  
Köln

72 Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung  
  
56 Entgegenhaltungen:  
DE 196 12 340 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten  
57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

DE 198 31 309 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

- 5 Industriell bearbeitete Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika und andere für mikrobielle Verderbnis anfällige Produkte müssen eine gewisse, nicht zu kurze Zeit haltbar sein, um nach einem Transport und Vertrieb über die üblichen Wege unverdorben den Verbraucher zu erreichen. Der Verbraucher erwartet darüber hinaus, daß das erworbene Produkt auch nach dem Kauf nicht sofort verdorbt, sondern, je nach Produkt, einige Tage oder Wochen auf Vorrat gehalten werden kann.

- 10 Unbehandelt würden die meisten Nahrungs- und Futtermittel innerhalb weniger Tage verderben, da sich Pilze und/oder Bakterien ungehindert, allenfalls durch Kühlung beeinträchtigt, auf einem für sie idealen Nährboden vermehren könnten. Typische Beispiele sind der Verderb von Brot durch Schimmelpilze, z. B. *Aspergillus niger*, von Fleischprodukten (z. B. Würst) durch Enterobakterien oder Lactobacillen, die Kontamination von Geflügel durch Salmonellen und vieles andere mehr. Da Pilze einschließlich Hefen bzw. deren Sporen, Grampositive und Gramnegative Bakterien überall vorhanden sind, wo nicht durch besondere, kostspielige und industriell aus ökonomischen Erwägungen nicht anwendbare Maßnahmen ein steriles Umfeld geschaffen wird, müssen geeignete Gegenmaßnahmen getroffen werden.

- Herkömmlicherweise werden daher Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und Zellstoffe und andere verderbliche Produkte mit Konservierungsmitteln haltbar gemacht, die laut der Codex Alimentarius Liste der Food and Agriculture Organisation (FAO/WHO Food Standard Programme) in Division 3 Food Additives Preservatives 3.73 als "synthetische Konservierungsmittel" aufgeführt und meist in Form von chemischen Monosubstanzen oder deren Kombinationen eingesetzt werden.

- 20 Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Additiven zur Konservierung von verderblichen Produkten bekannt. Hierzu zählen z. B. Additive auf der Basis von Aromastoffen, Alkoholen, organischen Säuren, Aldehyden, phenolischen Stoffen und ätherischen Ölen. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 4.446.161, US 49 27 651, WO 94/14 414 der GB 172993 und der DE-OS 31 38 277 sowie in E. Lück (Chemische Lebensmittelkonservierung, Seite 1977, 1986 Springer-Verlag) beschrieben.

- Die in der erwähnten Liste aufgeführten Konservierungsmittel sind bakteriostatisch und/oder fungistatisch wirksam und verbessern die Haltbarkeit wesentlich. Sie werden jedoch von vielen Verbrauchern abgelehnt, da ihre Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers nicht bekannt sind, bzw. schädliche Einflüsse, insbesondere bei wiederholter Aufnahme über einen langen Zeitraum, nicht ausgeschlossen werden können. Nachteilig ist auch, daß alle bisher bekannten Verfahren auf der Änderung des pH-Werts oder  $a_w$ -Werts beruhen.

- Nachteilig bei diesen Konservierungsmitteln ist insbesondere, daß sie regelmäßig hohen Konzentrationen dem Nahrungsmittel zugegeben werden. Dadurch gelangen relativ große Mengen dieser Mittel beim Verzehr auch in den menschlichen Körper. Die Folge sind die heute vielfach gehäuft auftretenden Reaktionen in Form allergischer Erkrankungen.

- 35 Eine Alternative zur Konservierung durch Zusatz von synthetischen Konservierungsmitteln ist die thermische Inaktivierung von Keimen, z. B. durch Pasteurisieren. Unter Pasteurisieren versteht man eine thermische Behandlung von 30 bis 120 Minuten Einwirkzeit bei 70 bis 85°C.

- Die Pasteurisierung verbessert die Haltbarkeit derart behandelter Produkte erheblich, ist jedoch technisch aufwendig und verbraucht sehr viel Energie. Die Lebensfähigkeit von Sporen wird darüber hinaus oft nicht oder nur sehr unvollständig beeinträchtigt. Eine Pasteurisierung ist außerdem für temperaturempfindliche Produkte nicht anwendbar oder führt zu einem nicht unerheblichen Qualitätsverlust, da spätestens durch das oftmals notwendige zweite Thermisieren (bis zu 85°C) der "Frischegrad" des pasteurisierten Produktes nachläßt. Außerdem sind gerade wertvolle Bestandteile von Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika, z. B. Vitamine, Aminosäuren und viele pharmazeutische Wirkstoffe, thermolabil, so daß sich eine thermische Behandlung unter den üblichen Pasteurisierungsbedingungen verbietet.

- 45 Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist es, das von Verderbnis bedrohte Produkt unter Stickstoff oder CO<sub>2</sub> luftdicht zu verpacken oder in Vakuumverpackungen bereitzustellen, wie es z. B. bei gemahlenem Kaffee gehandhabt wird. Diese Verfahren sind jedoch teuer und aufwendig und daher für viele Nahrungsmittel nicht anwendbar.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Additiv ein Gemisch ist, das wenigstens drei GRAS-Aroma-Stoffe enthält, ausgenommen Polyphenole und Benzylalkohol.

Im folgenden werden die erfindungsgemäß vorzugsweise einsetzbaren Stoffe im einzelnen näher beschrieben:

- Die genannten GRAS-Aroma-Stoffe sind von der FDA Behörde zur Verwendung in Nahrungsmitteln als gewerbesicher anerkannt (G.R.A.S. = Generally Recognized As Safe In Food).

- Bei den erwähnten GRAS-Aroma-Stoffen handelt es sich um solche Alkohole, die in FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) genannt sind. In dieser Liste sind natürliche und naturidentische Aromastoffe aufgeführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances und Adjuvants)).

Das Mischungsverhältnis der einzelnen GRAS-Aroma-Stoffe liegt vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 10.000 oder 10.000 : 1 und 1 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 1.000 und 1 : 1 oder 1 : 1 und 1 : 1.000, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1.

- 60 Erfindungsgemäß können zusätzlich verschiedene Alkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einwertige oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen.

Vorzugsweise werden solche Mengen an GRAS-Aroma-Stoffen und weiteren Alkoholen eingesetzt, daß das Mischungsverhältnis von Alkohol zu Polyphenol zwischen 1 : 1 und 1 : 1.000 oder Polyphenol zu Alkoholen zwischen 1 : 1

und 1 : 1.000, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Die wie folgt beschriebenen Komponenten in dem erfindungsgemäßen Additiv sind Aromastoffe, die in der FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Liste als G.R.A.S (Generally Recognized As Safe In Food) 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) anerkannt sind. Einsetzbar sind erfindungsgemäß alkoholische Aroma-Stoffe. Es können aber auch nichtalkoholische Aroma-Stoffe verwendet werden.

Im einzelnen können beispielsweise folgende GRAS-Aroma-Alkohole zum Einsatz kommen:

Acetoin (Acetyl-methylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol), Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol),  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpeneol, Borneol, Cineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminalol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

In dem erfindungsgemäßen Additiv sind ferner Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze einsetzbar. Vorzugsweise kommen organische Säure und/oder deren Salze zum Einsatz. Hierbei handelt es sich bevorzugt um solche Verbindungen, die 1 bis 15 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atome enthalten.

Im einzelnen können beispielsweise folgende Säuren zum Einsatz kommen:

Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxycyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure ( $\alpha$ -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropionsäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, z. B. Milchsäure, bevorzugt.

Ferner können in dem erfindungsgemäßen Additiv folgende Verbindungen zum Einsatz kommen:

Als Phenole sind z. B. Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Saffrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol,  $\alpha$ -Bisabolol, Fomesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol) verwendbar.

Als Acetate kommen z. B. Iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat zum Einsatz.

Als Ester ist z. B. Allicin verwendbar.

Als Terpene kommen z. B. Campher, Limonen,  $\beta$ -Caryophyllen in Betracht.

Zu den einsetzbaren Acetalen zählen z. B. Acetal, Acetaldehyddibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehydphenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal, Benzaldehydpropylenglykolacetal.

Einsetzbar sind auch Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Capraldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal ( $\beta$ -Propylacrolein), Hydrozimaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

Bei den erfindungsgemäßen eingesetzten Additiven handelt es sich im Prinzip um Aromastoffe. Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d. h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Besonders bevorzugt ist dabei erfindungsgemäß der Einsatz von hydrophilen Aromastoffen, so daß auf den Einsatz von Lösungsvermittlern verzichtet werden kann. Zu den einsetzbaren hydrophilen Aromastoffen zählen Alkohole wie z. B.

Damit die erfindungsgemäßen Additive in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Glycerin, Propylenglycol, Wasser Speiseöle oder Fette. In diesem Fall können auch hydrophile Aromastoffe eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß enthält das Additiv vorzugsweise wenigstens einen hydrophilen Aromastoff. Dieser kann zusätzlich zu den wenigstens drei GRAS-Aroma-Stoffen oder anstelle wenigstens einer dieser Stoffe vorliegen. Demgemäß kann das erfindungsgemäße Additiv aus einem Gemisch von hydrophoben und hydrophilen Aromastoffen oder nur aus hydrophilen oder hydrophoben GRAS-Aroma-Stoffen bestehen. Im letzteren Fall müssen die erwähnten Lösungsvermittler zugesetzt werden. Das Verhältnis der GRAS-Aroma-Stoffe untereinander liegt vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis zwischen 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch die im folgenden aufgeführten ätherischen Öle und/oder alkoholischen, glycolischen oder durch  $\text{CO}_2$ -Hochdruckverfahren erhaltenen Extrakte (Komponente m)) aus den Pflanzen:

a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:

Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;

b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:

Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitronen, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;

c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:

Oreganum, Thymian, Rosmann, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarrille, Estragon und Pi-

ment;

d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:  
Lavendel;

e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:

5 Senf, Zwiebel, Knoblauch;

f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:

Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Das Mischungsverhältnis der Alkohole, organischen Säuren, Phenole, Acetaten, Ester, Terpene, Acetale, Aldehyde  
10 und/oder ätherischen Ölen zueinander kann jeweils zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise  
zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegen.

Die beschriebenen Additive werden vorzugsweise zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von folgenden  
Gruppen von Nahrungsmitteln verwendet:

Brot, Backwaren, Backmittel, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Fein-  
15 kost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst  
und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Sup-  
pen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten,  
Ölen, Fetten und Öl- oder fetthaltigen Produkten.

Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere gegen Schimmelpilze, Hefen und Bakterien (Grampositive und  
20 Gramnegative) wirksam. Vor allem gegen pathogene Erreger (Enterobacteriaceae, z. B. E. Coli, Salmonellen, Entero-  
kokken, Listerien, z. B. Staphylokokken, Streptokokken, wie auch gegen Verderbniserreger wie z. B. Milchsäurebakte-  
rien z. B. Lactobacillus vulgaris, Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger, Hefen, z. B. Endomyces tibuliger, wirken sie  
hervorragend. Ebenso wirken die erfindungsgemäßen Additive auf Viren und reduzierend gegen mikrobielle Toxine,  
z. B. Aflatoxine, Enterotoxine.

25 Die Additive werden vorzugsweise in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 ppm bis 1,0 Gew.-% dem  
mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt. Besonders bevorzugte Mengen sind 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. Ganz  
besonders sind bevorzugt 0,002 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%.

Es ist erfindungsgemäß überraschend, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive bereits bei Anwendung der  
genannten geringen Konzentrationen auftritt. Dies ist um so überraschender, als die mit den erfindungsgemäßen Additi-  
30 ven behandelten Nahrungsmittel eine erheblich längere Haltbarkeit aufweisen als die mit herkömmlichen Konservie-  
rungsmitteln behandelten verderblichen Produkte.

Überraschend ist auch, daß die beschriebenen Vorteile schon bei mikrobischen Einwirkzeiten von weniger als 24 h,  
insbesondere als 60 Minuten, vorzugsweise 1–60 Minuten, höchst bevorzugt 5–15 Minuten auftreten.

Die erfindungsgemäßen Additive führen überraschenderweise zu keinen Nachteilen im Geschmack, Geruch oder  
35 Farbe bei dem behandelten Nahrungsmittel. Ein besonderer Vorteil gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ist, daß  
keinerlei Verschiebungen des pH-Werts oder  $a_w$ -Werts zu verzeichnen sind. D. h., die Wirkung der eingesetzten Additive  
ist überraschenderweise unabhängig vom pH-Wert und  $a_w$ -Wert. Ebenso überraschend ist es, daß die Additive unabhän-  
gig von der Feuchtigkeit, dem Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratgehalt verwendbar sind. Schließlich sind die erfindungs-  
gemäßen Kombinationen unempfindlich gegen Temperaturschwankungen im Bereich zwischen -30°C und 200°C, d. h.  
40 sowohl kälte- als auch hitzeunempfindlich.

Zusätzlich zu den beschriebenen Additiven können vor, während oder nach Abschluß des Prozesses zur Herstellung,  
Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umge-  
bungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte  
oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, die mindestens zwei Aro-  
45 mastoffe, enthalten. D. h., neben der Verwendung der Additive kann erfindungsgemäß auch eine äußerliche Behandlung  
mit Prozeßhilfsmitteln erfolgen.

Die in den Prozeßhilfsmitteln enthaltenen Aromastoffe sind ausschließlich Naturstoffe natürliche oder naturidentische  
Aromastoffe, die gemäß FEMA als sicher (GRAS-Generally Recognized As Safe) anerkannt sind. Bei der erwähnten Li-  
ste handelt es sich um FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3–15 Nr. 2001–3815 (Stand 1997), die na-  
50 türliche und naturidentische Aromastoffe aufführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwen-  
dung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic  
Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavo-  
ring Substances und Adjuvants). Die diese FDA-Normen erfüllenden Aromastoffe dürfen "quantum satis" eingesetzt  
werden, d. h. sie dürfen bis zu der Höchstkonzentration im Nahrungsmittel enthalten sein, in der sie noch keine geruch-  
55 liche oder geschmackliche Beeinträchtigung des Nahrungsmittels, dem sie zugesetzt werden, bewirken. Die gemäß  
FEMA aufgeführten Aromastoffe decken sich weitgehend mit den in der entsprechenden europäischen Norm COE ent-  
haltenen Stoffen.

Erfindungsgemäß dürfen außerdem die gemäß Artikel V European Community Directive Flavourings (22.06.88) als  
"NAT4" klassifizierten Aromastoffe verwendet werden, vorausgesetzt, sie gelten gemäß der zuvor erwähnten FEMA  
60 GRAS-Liste als sicher. NAT4-Substanzen sind Substanzen, die unter bestimmten Voraussetzungen als naturidentisch zu  
deklarisieren sind, z. B., wenn diese Substanzen in Verbindung und als Bestandteil mit einem natürlichen oder naturiden-  
tischen Aromastoff eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der Prozeßhilfsmittel ist, daß es aufgrund seiner in der FEMA GRAS-Liste aufgeführten und  
von der US-Gesundheitsbehörde FDA, der wohl kritischsten Gesundheitsbehörde überhaupt, als unbedenklich anerkan-  
65 nten Bestandteile im "quantum satis"-Konzentrationsbereich ohne weiteres Nahrungsmitteln zugesetzt werden kann.

Ein weiterer besonderer Vorteil liegt darin, daß die Prozeßhilfsmittel den Geschmack und Geruch der behandelten Pro-  
dukte nicht beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel werden beispielsweise in Form von Schmiermitteln, Emulgier- und Reini-

gungsmitteln, Sprühmitteln, Vernebelungsmitteln, gasphasenaktiven Mitteln, Wärmeübertragungsmitteln sowie Schneid- oder Trennmitteln eingesetzt.

Ebenso können die Prozeßhilfsmittel als Zusätze zu den genannten Mitteln eingesetzt werden.

Es ist wesentlich, daß die Prozeßhilfsmittel nicht den Nahrungsmitteln beigegeben werden bzw. mit diesen vermischt werden. Vielmehr werden nur die Oberflächen bzw. Schnittflächen der Nahrungsmittel mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt. Dies kann dadurch geschehen, daß die Nahrungsmitteloberflächen bzw. Schnittflächen direkt mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, die Oberflächen von Geräten, Produktionsmaschinen, Verpackungseinrichtungen, Transporteinrichtungen, Verpackungsmaterialien sowie die Umgebungsluft mit dem Prozeßhilfsmittel zu versetzen.

Es ist überraschend, daß die mikrobizide Wirkung der Prozeßhilfsmittel bereits bei Anwendung geringer Konzentrationen auftritt. Nur 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2 g/kg, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 g/kg Nahrungsmittel werden bei deren Beaufschlagung verwendet. Bei dem Einsatz für die Umgebungsluft werden nur 0,001 bis 10 g/m<sup>3</sup> Luft beispielsweise eingesetzt. Für die Oberflächen von Geräten werden sogar nur 0,000001 g bis 0,1 g/cm<sup>2</sup> Oberfläche verwendet.

Bei Einhaltung dieser Konzentrationen liegen die in den Nahrungsmitteln nachweisbaren Mengen nur bei 0,001 Gew.-%. Hingegen werden nach dem Stand der Technik regelmäßig 0,1 bis 3 Gew.-% Konservierungsstoff in den Nahrungsmitteln vorhanden sein. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen ist es erfindungsgemäß überraschend, daß gegenüber herkömmlich konservierten Nahrungsmitteln eine Haltbarkeitsverlängerung von bis zu 50% erzielt werden kann.

Es ist besonders hervorzuheben und erstaunlich, daß bereits durch Prozeßhilfsmittel die indirekt auf Nahrungsmittel aufgebracht werden, bereits 0,001 Gew.-% ausreichen, um eine Haltbarkeitsstabilisierung bzw. -verbesserung bei erhöhter Produktqualität zu erreichen.

Diese Wirkung ist um so überraschender, als die mikrobizide Wirkungszeit der erfindungsgemäß eingesetzten Aromastoffe unter 24 Stunden, vorzugsweise unter 12 Stunden liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Prozeßhilfsmittel und Konzentrationen so auszuwählen, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.

Im Gegensatz dazu ist es das Ziel der herkömmlichen Konservierungsstoffe, möglichst lange, d. h. über Wochen und Monate, in dem Lebensmittel wirksam zu sein. Trotz der sehr kurzen Wirkungszeiten der erfindungsgemäß eingesetzten Prozeßhilfsmittel ist die Haltbarkeit gegenüber den nach dem Stand der Technik mit herkömmlichen Konservierungsstoffen bzw. Konservierungsverfahren behandelten Lebensmitteln signifikant erhöht. Erfindungsgemäß ist demgemäß bei Kombination der oben beschriebenen Additive und des Prozeßhilfsmittels es überraschend möglich, mit erheblich geringeren Mengen zu arbeiten, als dies beim Einsatz der bisher nach dem Stand der Technik üblichen Konservierungsstoffe erforderlich war.

Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel umfaßt Aromastoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Säuren, Ester, Terpene, Acetale und deren physiologisch verträglichen Salze, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel umfassen ein oder mehrere Aromastoffe, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen ausgewählt sind:

#### I. Alkohole

Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, Benzylalkohol, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol),  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpeneol, Borneol, Cineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminalol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

#### II. Aldehyde

Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprylaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurool, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal ( $\beta$ -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

#### III. Phenole

Thymol, Methyleugenol, Acetyleneugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3,4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol,  $\alpha$ -Bisabolol, Fomesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol).

#### IV. Acetate

iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleneugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat,

# DE 198 31 309 A 1

Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat.

## V. Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze

- 5 Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxysigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenyllessigsäure ( $\alpha$ -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimsäure (3-Phenylpropionsäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenyllessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure.

10

## VI. Ester

Allicin.

15

## VII. Terpene

Campher, Limonen,  $\beta$ -Caryophyllen.

## VIII. Acetale

20

Acetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehydphenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal, Benzaldehydpropylenglykacetal.

25

## IX. Polyphenol

Ebenso können Polyphenole verwendet werden. Hierbei können auch deren mögliche Derivate, -salze, -säuren, -ester, -oxidasen, -frei und -verethert, -natürlich in Betracht. Beispiele für einsetzbare Verbindungen sind:

- 30 Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Pyrogallol, Hexahydrobenzol, Usninsäure, Acylpolyphenole, Lignine, Anthocyanidine, Flavone, Catechine, Tannine, Gallussäurederivate, Carnosol, Carnosolsäure, (2,5-Dihydroxyphenyl) Carboxyl und (2,5-Dihydroxyphenyl) Alkylen Carboxyl, -substitutionen, -derivate, -salze, -ester, -amide, Kaffesäure, -ester, -amide, Gallotannin, Gerbsäuren, Pyrogallol, Gallus-Gelbsäuren, Flavonoide: Flavon, Flavonol, Isoflavon, Gossypetin, Myricetin, Robinetin, Apigenin, Morin, Taxi Polin, Eriodictyol, Naringin, Rutin, Hesperidin, Troxerutin, Chrysin, Tangeritin, Luteolin, Epigallocatechin-Gallat, Quercetin, Fisetin, Kaempferol, Galangin, Rotenoide, Aurone, Flavonole, -diole. Extrakte aus z. B. Camellia, Primula.

X. Etherische Öle und/oder alkoholische, alykolische oder durch CO<sub>2</sub>-Hochdruckverfahren erhaltene Extrakte aus den im folgenden aufgeführten Pflanzen

40

a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:

Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;

b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:

Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitronen, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;

c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:

45 Oreganum, Thymian, Rosmann, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarrille, Estragon und Piment;

d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:

Lavendel;

e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:

50 Senf, Zwiebel, Knoblauch;

f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:

Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitronen, Pfefferminz, Muskatnuß. Sofern das Prozeßhilfsmittel nur einen der genannten Aromastoffe enthält, kommen Isopropanol und Ethanol nicht zum Einsatz.

55

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Kombination von mindestens zwei der angegebenen Aromastoffe eine weitaus größere Wirkung aufweist, als bei einer Einzelsubstanz.

Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d. h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Um dem Anspruch dieser Erfindung, gesundheitlich unbedenkliche Prozeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, gerecht zu werden, werden ausschließlich für Nahrungsmittel zugelassene Lösungsvermittler-Aromastoffe, z. B. Alkohole verwendet.

60

Die Anwendung der Prozeßhilfsmittel erfolgt unverdünnt und/oder in wasserlöslichen Verdünnungen mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln (z. B. Alkohole) und/oder in fettlöslichen Verdünnungen mit Pflanzen-(Fett)ölen.

65

In den Prozeßhilfsmitteln können z. B. gut wasserlösliche Alkohole, bevorzugt in Konzentrationen von 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Prozeßhilfsmittel, in Verbindung mit anderen Aromastoffen eingesetzt werden. Die Prozeß-

hilfsmittel können mehr als 50% Benzylalkohol enthalten. Sie enthalten vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Anteil der genannten Alkohole bei weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% liegt. Sofern Prozeßhilfsmittel eingesetzt werden die Benzylalkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthalten, kann der Anteil an Benzylalkohol auch bei mehr als 50 Gew.-% liegen.

Überraschenderweise haben die Prozeßhilfsmittel, die beispielsweise nur 20 Gew.-% Ethanol oder Isopropanol in Verbindung mit Aromaaldehyden und -phenolen in Konzentrationen im Promillbereich enthalten, eine sehr stark fungizide und bakterizide Wirkung; sogar Prozeßhilfsmittel, die 1 Gew.-% der genannten wasserlöslichen Alkohole in Verbindung mit weniger als 3%° Aromaaldehyd und -phenol enthalten, weisen eine 70 bis 100%-ige mikrobizide Wirkung auf.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel überraschende mikrobizide Wirkungen auf das Umfeld der Produktion bzw. des Produktionsprozesses haben.

Bevorzugt ist dabei eine Verwendung der Prozeßhilfsmittel für die Produktion in Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und/oder Zellstoffen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von aus der folgenden Gruppe ausgewählten Nahrungsmitteln verwendet:

Brot, Backwaren, Backmitteln, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und Öl- oder fetthaltigen Produkten.

Das Prozeßhilfsmittel wirkt im Umfeld des für Verderbnis anfälligen Produktes, beispielsweise eines Nahrungs- oder Futtermittels, z. B. auf Maschinenteilen, die in Kontakt mit dem zu be- oder verarbeitenden Produkt stehen, oder in der Luft. Durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche des für Verderbnis anfälligen Produktes wirken sie auch dort, d. h. sie entfalten ihre Wirkung auf der Oberfläche oder bei Eindringen in das Produkt in diesem selbst.

Der besondere Vorteil des beschriebenen Prozeßhilfsmittels ist daher, daß es einerseits zuverlässig dekontaminiert, wobei sich seine Wirksamkeit gegen Gram-positive und Gram-negative Bakterien, Pilze einschließlich Hefen und auch Viren erwiesen hat, während es andererseits für den Konsumenten des Nahrungsmittels keine Gefahr darstellt, da es für diesen vollkommen unschädlich ist und keinerlei mikrobizide, technologische Nachwirkung im Nahrungsmittel besitzt, denn die mikrobizide Wirksamkeit bezieht sich auf das Produktionsumfeld, das durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen von kontaminierenden Mikroorganismen befreit.

Das erfindungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel kann ein Schmiermittel sein, das gleichzeitig der Schmierung, der Dekontamination der geschmierten Teile und damit indirekt der Haltbarkeitsstabilisierung der Produkte, die mit diesen Teilen in Kontakt stehen, dient.

Erfindungsgemäß kann das Prozeßhilfsmittel weiterhin ein Emulgier-, Trenn- oder Reinigungsmittel sein. Solche Mittel dienen der Emulgierung und/oder Reinigung und damit auch der Dekontamination von Flächen, Gegenständen, Maschinen, Einrichtungen, Geräten, Schneidflächen oder -vorrichtungen, Transportvorrichtungen und ähnlichem. Es kann außerdem zum Dekontaminieren und Reinigen von Nahrungsmitteln, Rohstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier, Zellstoff, Vieh, Geflügel, Fisch und Abfällen verwendet werden.

Das erfindungsgemäß verwendbare Prozeßhilfsmittel kann darüber hinaus ein Sprühmittel sein. Ein solches Sprühmittel ermöglicht eine Feinverteilung der dekontaminierenden Wirkstoffe auf allen Maschinenteilen, Transportvorrichtungen, Schneidvorrichtungen, Arbeitsflächen usw. und kann gleichzeitig dazu führen, daß unmittelbar nach dem Schneid- bzw. Trennvorgang und/oder Verpackungs-Portionierungsvorgang verpackte Lebensmittel durch eingeschlossenes Sprühmittel in einem Klima mit dekontaminierenden und/oder haltbarkeitsstabilisierenden Eigenschaften aufbewahrt werden. Vernebel- bzw. versprühbare Ausführungsformen sind darüber hinaus wegen des vergleichsweise geringeren Bedarfs sehr kostengünstig.

Ebenso kann das Sprühmittel in und/oder auf Verpackungen, wie z. B. Tüten, Kartons oder ähnliches eingeblasen bzw. versprüht/vernebelt werden, um so das darin verpackte Produkt länger haltbar zu machen.

Die Sprühmittel dienen auch dazu, im Umfeld der Produktion (Umwelt, Kühlung, Lüftung, Frischluft) an hygienischen Schwachstellen (z. B. Kühlstrecken) vernebelt werden zu können, um somit die Keimzahl zu verringern, ohne daß das dort arbeitende Personal Schaden nimmt.

Ebenso können die Prozeßhilfsmittel zum Aufsprühen auf Nahrungsmittelflächen oder Schnittflächen eingesetzt werden, um die auf den Nahrungsmitteln befindlichen Verderbniserreger zu eliminieren oder zu reduzieren.

Ferner können diese Sprühmittel in Transporteinrichtungen, Lager und Kühlräumen und ähnlichem eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Gasphasen-aktives Mittel, das der aktiven Dekontaminierung und/oder Desodorierung in der Gasphase in mehr oder weniger geschlossenen Systemen, wie Verpackungen, Abfallsystemen, Containersystemen, Transport- oder Lagerräumen und ähnlichem dient. Von der Wirkung des Gasphasenmittels profitieren sowohl das verpackte, im Container enthaltene, transportierte bzw. gelagerte Gut als auch die Luft und das jeweilige Umfeld.

Das Prozeßhilfsmittel hat sich außerdem als ein gutes Wärmeübertragungsmittel erwiesen. Mit Wärmeübertragungsmitteln sind Kühl-, Heiz- und Wärmemittel gemeint, die in umlaufenden Kreislaufsystemen von flüssigen Kühl-, Heiz- und Wärmesystemen als dekontaminierende Zusätze verwendet werden können. Sie werden dabei wässrigen oder öligen Systemen zur Verhinderung eines Wachstums von Mikroorganismen in den Flüssigkeiten zugefügt, um z. B. bei Leckagen von Kühlungen eine Kontamination zu verhindern.

In einer anderen Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Schneid- oder Trennmittel für Schneidmesser und/oder Schneidvorrichtungen aller Art und für alle verderblichen zu schneidenden Produkte, um die Kontaminierung der Schnittstellen zu verhindern.

In der Nahrungsmittelindustrie treten oft an den Schnitt- bzw. Trennstellen von Nahrungsmitteln Kontaminationen durch Gram-negative oder Grampositive Erreger, Schimmelpilze, Hefen und andere mögliche Verderbniserreger auf, die



die Haltbarkeit der geschnittenen bzw. getrennten Produkte z. T. erheblich beeinträchtigen können und damit sowohl gesundheitliche als auch ökonomische Schäden verursachen. Die Kontaminationen werden durch Rohstoffe, Produkt/Rohstoffreste, Personal durch Maschinenteile oder betriebsbedingte Prozesse oder durch die Luft eingetragen.

- 5     Herkömmlicherweise werden daher bis heute entweder die geschnittenen bzw. getrennten oder zu schneidenden bzw. zu trennenden Nahrungsmittel pasteurisiert bzw. technisch behandelt, um sie zu dekontaminieren und damit haltbarer zu machen, oder mit Konservierungsstoffen versetzt. Wie oben bereits erwähnt, ist jedoch eine thermische Behandlung nicht in jedem Fall möglich oder zulässig und führt unter Umständen zu einer Verminderung der Qualität des Produktes.

- 10     Eine flankierende Maßnahme zur Verbesserung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln ist die Reinigung oder gar Desinfektion des Umfeldes mit chemischen Desinfektionsmitteln, die der Biozidregelung unterliegt. Diese Stoffe sind mehr oder weniger giftig und sollen nicht in Nahrungsmittel übertragen werden. Die chemische Desinfektion ist jedoch eine diskontinuierliche Maßnahme, die pragmatisch nur zu bestimmten Produktionszeiten an Maschinenteilen und im Umfeld eingesetzt werden kann und nach deren Durchführung ein Nachspülen mit Wasser zur Entfernung der Restsubstanzen erforderlich ist. Dementsprechend ist die direkte permanente Elimination von Verderbniserregern nicht gewährleistet.

- 15     Im Stand der Technik ist daher versucht worden, die Maschinenhygiene durch bessere Reinigungsfähigkeit oder durch Installationen zur Erzeugung bzw. Erhaltung von reiner oder keimarmer bzw. keimfreier Luft zu optimieren. Erfahrungsgemäß hat dies jedoch nicht eine erhöhte Haltbarkeit von geschnittenen bzw. getrennten Nahrungsmitteln bewirkt oder ist ökonomisch nicht mehr vertretbar oder ist praktisch nicht sicher umzusetzen.

- Ein Beispiel aus der Schnittbrotindustrie zeigt, daß durch das Schneiden bzw. Trennen von Brotsorten wie Ganzteig-, Vollkorn-, Weiß-, Misch- oder Toastbrot und anschließendes Verpacken die Haltbarkeit des Schnittbrottes im Gegensatz zu Ganzbrot erheblich reduziert wird. Sie liegt je nach Brotsorte zwischen 2 und 5 Tagen. Durch die heute meistens durchgeführte anschließende thermische Behandlung (Pasteurisieren in Öfen oder Mikrowellengeräten bei einer Kerntemperatur von 60 bis 90°C) verlängert sich die Haltbarkeit von Brot normalerweise auf 4 bis ca. 20 Tage bei Verwendung normaler dampfdurchlässiger Polyethylenverpackungen. Andere Folien, z. B. aus Polypropylen, die jedoch wesentlich teurer sind, können wegen ihrer geringeren Dampfdurchlässigkeit eine längere Haltbarkeit erreichen. Verpackungen mit Polyesterkunststoffen und einer eingegebenen stickstoffhaltigen Atmosphäre führen zu noch längerer Haltbarkeit. All diese Maßnahmen sind jedoch entweder sehr kostspielig oder nur für teure Spezialprodukte und -märkte einsetzbar und führen z. T. zu erheblichen Qualitätsverlusten des Schnittbrottes, z. B. durch Kondensatbildung in der Brottüte, zu weiche Brotkonsistenz oder zu frühes Austrocknen. Diese Maßnahmen lösen alle nicht die eigentlichen Ursachen der Kontamination durch den Schneid- bzw. Trennprozeß, der sowohl die im Umfeld, wie auch die in Produkt oder an der Maschine vorhandenen möglichen Verderbniserreger durch die Schneidvorrichtung, z. B. die Schneidblätter, in das Nahrungsmittel einträgt bzw. darin verteilt.

- Als Schneid- bzw. Trennhilfsmittel werden üblicherweise entweder mineralische Zusammensetzungen, die in vielen Ländern nicht mehr zugelassen sind, oder pflanzliche Schneidöle eingesetzt, die oft bereits schon in sich kontaminiert, d. h. bakteriell belastet sind. Siehe z. B. G. Schuster: Investigations on mould contamination of sliced bread, Bäcker & Konditor 27(11), S. 345-347; G. Spicher: Die Quellen der direkten Kontamination des Brotes mit Schimmelpilzen; Das Schneidöl als Faktor der Schimmelpilzkontamination; Getreide, Mehl und Brot 32(4), S. 91-94. Für ein Schneid- bzw. Trennmittel, das eine Dekontamination der mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehenden Maschinenteile während des Schneidprozesses erlaubt und dadurch eine verbesserte Haltbarkeit des Schnittgutes bewirkt, besteht daher ein dringender Bedarf, der durch das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel befriedigt wird.

- 40     Das Schneid- oder Trennmittel ist überall einsetzbar, wo industriell geschnitten oder getrennt wird und das Schnittgut einer Verderbnis durch Bakterien oder Pilze oder Kontamination durch Viren unterliegen kann. Dies trifft z. B. für Zellstoffe und Papier zu, besonders aber für Nahrungs- oder Futtermittel.

- In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel zum Schneiden oder Trennen von Brot, Backwaren, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Süßwaren, Stärkeprodukten, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten geeignet.

- Handelt es sich bei dem Prozeßhilfsmittel um ein Schneid- bzw. Trennmittel (z. B. zum Schneiden von Brot), so kann dieses auf üblicher Pflanzenöl-Fett-Wachsbasis unter Zusatz von mikrobiziden Prozeßhilfsmitteln auf der Basis von Aromastoffen bereitgestellt werden. Das Schneid- bzw. Trennmittel (z. B. für die Anwendung in der Fleischwaren-Industrie) kann vorzugsweise erfindungsgemäß ausschließlich aus einem oder mehreren Aromastoffen bestehen.

- Den Pflanzenölen, -wachsen und -fetten können auch natürliche Emulgatoren, z. B. Lecithine in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-%, beigegeben werden, wie es dem Stand der Technik entspricht.

- Beispielhafte Emulgatoren sind Lecithine, Zitronensäuremonoglyceride, Diacetylweinsäure, N-Acetylphosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Phosphatidsäuren, Phosphatidylcholin. Wird das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel jedoch als Emulsion auf wäßriger Basis bereitgestellt, werden Pflanzenöle, Pflanzenfette und Pflanzenwachse mit ungesättigten und gesättigten C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, die ebenfalls eine Viskosität von ca. 10 mPas (20°C) bis ca. 500 mPas (20°C) haben, verwendet.

- Das beispielsweise aus den oben erwähnten Fettsäuren bzw. Ölen und Emulgatoren zusammengesetzte Schneid- und Trennmittel kann nach Mischen mit Wasser im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 40 als Schneid- oder Trennemulsion (-milch) angewendet werden.

- In der Praxis wird das Schneid- oder Trennmittel auf mindestens die in Kontakt mit dem Schnittgut stehenden Maschinenteile aufgebracht, um diese zu dekontaminieren. Die Mittel werden erfahrungsgemäß in Dosierungen von 1-20 g/kg Nahrungsmittel eingesetzt, wobei die Dosierung von der verwendeten Schneid- bzw. Trennvorrichtung und dem Schnittgut abhängig ist.

- Die Schneid- und Trennmittel werden meistens auf die Schneid- bzw. Trennvorrichtungen aufgebracht, z. B. beim Brotschneiden auf Kreistellerscheibenschneidmaschinen aufgesprüht, mit denen z. B. Schnittbrot anschließend geschnitten wird. Erfindungsgemäß werden dabei Teile der Schneidvorrichtungen, z. B. Kreistellermesser, Band-Slicer (rotierende Bandsägen), elektrische oder mechanische Messer oder Messervorrichtungen, elektrische oder mechanische Sägen

# DE 198 31 309 A 1

oder Sägevorrichtungen, elektrische oder mechanische Kettensägen oder Vorrichtungen benetzt, so daß das Schneid- bzw. Trennmittel auf dem entsprechenden Maschinenteil sowie auch auf der durch das Schneiden oder Trennen entstandenen Oberfläche dekontaminierend bzw. mikrobizid wirken kann.

Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäß einsetzbaren Schneid- und Trennmittel äußert sich in einer verlängerten Haltbarkeit des Schnittgutes, z. B. von Schnittbrot. Sie beruht nicht zuletzt darauf, daß das Schneid- und Trennmittel die Oberfläche des Schnittgutes durchdringt und auch die tieferen Schichten des geschnittenen Nahrungsmittels dekontaminiert und zwar durch die im Schneidöl enthaltenen Aromastoffe.

Die hier beschriebenen Aromastoffe wirken darüber hinaus mikrobizid in der Dampfphase, da die meisten Aromastoffe leicht verdampfen. Sie wirken daher im sogenannten Umfeld des Nahrungsmittels, z. B. in der Verpackung des Nahrungsmittels, wenn dieses nach dem Schneidprozeß z. B. in eine Folienverpackung verpackt wird.

Dieser Prozeß der Dekontamination des Schnittgutes nach dem eigentlichen Schneidvorgang kann durch eine schwache thermische Nachbehandlung des Nahrungsmittels noch wesentlich verbessert werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben:

## Bakteriologische Testverfahren für Additive

- Quantitativer Suspensionstest I (Keimträgerversuch)
- Quantitativer Suspensionstest II (Suspensionsversuch)
- quantitativer Suspensionstest III (Agardiffusionstest)

Mikroorganismen: Aerobe Mikroorganismen (Gesamtkeimzahl), Enterobacteriaceae, Enterokokken, Lactobacillen, Hefen, Schimmelpilze.

Bei diesen Verfahren können mit unterschiedlichen Mikroorganismen, auf unterschiedlichen Nährböden Wirkungen der Additive in Abhängigkeit von der Dosierung und Einwirkzeit ermittelt werden.

## Quantitativer Suspensionstest: I - Keimträger-Versuch

Suspension je nach Testkeim:

Ringer Lösung  
Tryptone Soja Bouillon  
Chromocult Enterokokken Bouillon  
Würze-Bouillon

Keimträger: 5 x 5 cm autoklaviertes Baumwolltuch oder Filter

Nähragar:

Gesamt-Aerobier < Plate-Count-Agar  
(Caseinpepton-Glucose-Hefeextrakt Agar)

Chromocult < Enterococcus faecalis  
Enterococcus faecium  
Streptococcus bovis

## OGYE-Selektivnährboden (Hefeextrakt-Glucose - Oxytetracyclin)

### Microorganismen - Schimmelpilze

Aspergillus niger  
Saccharomyces

### Desoxycholat - Lactose - Agar

### Microorganismen

Lactose-positive - Escherichia coli  
Lactose schwach-positive - Enterobacter (cloacae)  
Lactose - schwach-positive - Klebstella (pneumoniae)  
Lactose-negative - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)  
Lactose-negative - Shigella (flexneri)  
Lactose-negative - Proteus (mirabilis)  
Lactose-negative - Pseudomonas  
Lactose-negative - Enterococcus (faecalis)  
MRS-AGAR (Lactobacillus)  
Lactobacillus vulgaris

# DE 198 31 309 A 1

Baird-Parker-Aciar (mit Eigelb-Tellurit-Emulsion)

## Microorganismen

- 5 Staphylococcus aureus
- Staphylococcus epidermidis
- Micrococcus (Enterococcus faecium)
- Bacillus subtilis
- Hefen: Endomyces tibuliger

10

Cereus-Selektivagar nach Mossel (mit Eigelb-Emulsion)

## Microorganismen

- 15 Bacillus cereus
- Bacillus cereus
- Bacillus subtilis
- Escherichia coli
- Pseudomonas aeruginosa
- 20 Proteus mirabilis
- Staphylococcus aureus

## Desoxycholat-Lactose-Agar

25

## Microorganismen

- Lactose-positiv-Escherichia coli
- Lactose-schwach-positiv - Enterobacter (cloacae)
- Lactose-schwach-positiv - Klebstella (pneumoniae)
- 30 Lactose-negativ - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)
- Lactose-negativ - Shigella (flexneri)
- Lactose-negativ - Proteus (mirabilis)
- Lactose-negativ - Pseudomonas (Enterococcus faecalis)

35

TGE-Agar (Caseinpepton-Glucose-Fleischextrakt-Agar)

## Microorganismen

- 40 Staphylococcus aureus
- Streptococcus agalactiae
- Enterococcus faecalis
- Escherichia coli
- Salmonella typhimurium
- 45 Pseudomonas aeruginosa
- Bacillus cereus

Suspensionstest Quantitativer Keimträgerversuch  
Sonstige: Spezialnährböden und Differenzierungen

- 50 Für: Clostridien, Listerien u. a.

## Kontamination der Keimträger

- Die Kontamination der Keimträger erfolgt nach Einlegen in eine sterile Glasschale durch Übergießen der Testkeim-  
55 suspension ( $\geq 10^6$ /pro ml). Nach 1-10 min. langer Lagerung werden die Keimträger in einer mit sterilem Filterpapier  
ausgelegten Glasschale verteilt und im Brutschrank bei  $36^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  getrocknet.

## Prüfung

- 60 Die kontaminierten und getrockneten Keimträger werden in sterile Glasschalen gelegt und mit je (gr. %/Rezep.) ge-  
tränkt; 1 h gelagert und für den jeweils vorgesehenen Agar/Testkeim gelegt und im Brutschrank unter der vorgeschrie-  
benen Temperatur bebrütet.

Nach der empfohlenen (Zeit/Bebrütung) werden die Keimträger bei 9-facher Verdünnung (je nach Testkeim) von  $10^1$   
bis  $10^8$  verdünnt und in den jeweils vorgesehenen Agar im Plattengußverfahren eingegeben.

65

## Berechnung:

Alle die zwischen bis 200 Kolonien aufweisen. Bestimmt mittels des gewichteten arithmetischen Mittels:

$$\bar{C} = \sum c$$

$$\frac{\bar{C}}{n_1 \times 1 + n_2 \times 0,1} = x d$$

$$n_1 \times 1 + n_2 \times 0,1$$

$\bar{C}$  = Anzahl der kolonienbildenden Einheiten je ml/g

$\sum c$  = Summe der Kolonien aller Petrischalen, die zur Berechnung herangezogen werden

$n_1$  = Anzahl der Petrischalen der niedrigsten Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden ( $n_1 = 2$  bei 2 Petrischalen)

$n_2$  = Anzahl der Petrischalen der nächsthöheren Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden

$d$  = Faktor der niedrigsten ausgewerteten Verdünnungsstufe, die auf  $n_1$  bezogene Verdünnungsstufe

#### Quantitativer Suspensionstest II – Suspensionsversuch

a) Testkeimsuspension mit gewünschtem Testkeim, z. B.  $10^6$ /ml beimpfen 1–60 min einwirken. Gewünschte zu prüfende Rezeptur in vorgesehene Keimsuspensionsröhrchen (unterschiedliche prozentuale Mengen) eingeben. Einwirkzeiten abwarten und in die je nach Keim entsprechenden Agarplatten eingießen oder beimpfen.

b) Testkeimsuspension vor dem Beimpfen der Testkeime (siehe a) mit der gewünschten zu prüfenden Rezeptur behandeln (siehe a). Einwirkzeiten abwarten und dann mit jeweiligen Testkeimen beimpfen und je nach Testkeim die entsprechenden Agarplatten beimpfen, oder eingießen.

#### Quantitativer Suspensionstest III: AGAR-DIFFUSIONSTEST

Man gieße Nähragarplatten, die z. B.  $10^4$  Mikroorganismen/ml enthalten.

Ein steriles Filterpapierblättchen (10 mm) wird mit der zu prüfenden Rezeptur getränkt und auf die Nähragarplatte gelegt.

Nach der Inkubation von (Zeit/Temperatur je nach Keim) wird die Bildung eines Hemmhofes als positive Reaktion abgelesen.

# DE 198 31 309 A 1

## Rezepturbeispiele

5	25. 1 T Eth.-Öl a) 1 T Eth. Öl b) 300 T Milchsäure 698 T Alkohol (Propylenglycol)	26. 97,9 T Alkohol (Propylenglycol) 2 T Säure ( Milchsäure) 0,1 T Eth. Öl c)	Erfindung - Beispiele -	Rezeptur
10	$10^2$ $10^2$ $10^2$	$10^3$ $10^3$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Gesamt- keimzahl
15			$10^8$ / ml	Kontrolle
20	$10^2$ $10^2$ $10^2$	$10^2$ $10^3$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- bakterien
25			$10^8$ / ml	Kontrolle
30	$10^2$ $10^2$ $10^2$	$10^3$ $10^3$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Entero- kokken
35			$10^8$ / ml	Kontrolle
40	$10^2$ $10^2$ $10^2$	$10^2$ $10^2$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Lacto- bacille
45			$10^5$ / ml	Kontrolle
50	$10^2$ $10^2$ $10^2$	$10^3$ $10^3$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Hefen
55			$10^5$ / ml	Kontrolle
60	$10^3$ $10^2$ $10^2$	$10^3$ $10^3$ $10^3$	5 min. E.Z. 15 min. E.Z. 60 min. E.Z.	Schimmel - pilze
65			$10^5$ / ml	Kontrolle

# DE 198 31 309 A 1

## Patentansprüche

1. Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch ist, das wenigstens drei GRAS-Aroma-Stoffe, ausgenommen Polyphenol und Benzylalkohol enthält. 5
2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Komponenten a) bis d) im Gemisch mit wenigstens einem weiteren einwertigen oder mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen vorliegt.
3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv wenigstens eine organische Säure, eines von deren physiologischen Salzen mit 1 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale und/oder ätherische Öle enthält. 10
4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv wenigstens einen hydrophilen GRAS-Aroma-Stoff enthält.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv einen Lösungsvermittler, insbesondere Glycerin, Propylenglycol, Wasser, Speiseöle, Fette enthält. 15
6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der GRAS-Aroma-Stoffe untereinander zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegt.
7. Additiv nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der GRAS-Aroma-Stoffe zu den weiteren Alkoholen jeweils zwischen 1 : 1 und 1 : 10.000 oder 10.000 : 1 und 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1000 bis 1 : 1 oder 1 : 1 bis 1 : 1000 liegt. 20
8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnis der organischen Säuren, Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale, Aldehyde und/oder ätherischen Ölen zueinander jeweils zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegen. 25
9. Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird. 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,002 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß vor, nach oder während des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkten deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, die vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende Aromastoffe enthalten. 35
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel in Mengen von 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2 g/kg von Nahrungsmittel, bei Einsatz für die Umgebungsluft in Mengen von 0,001 bis 10 g/m<sup>3</sup> Luft, und auf den Oberflächen von Geräten in Mengen von 0,000001 g bis 0,1 g/cm<sup>2</sup> eingesetzt wird. 40
15. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 7 bis 8 zur Verbesserung der Haltbarkeit und/oder Stabilisierung mikrobiell verderblicher Produkte, insbesondere von Lebensmitteln und Kosmetika. 45

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**